1

Beschreibung

Wasserglas enthaltendes, verdicktes Haarbehandlungsmittel

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Haarbehandlungsmittel in verdickter Form auf wässriger Basis mit einem Gehalt an mindestens einem polymeren Gelbildner, welcher Säuregruppen aufweist, Wasserglas in einer zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säuregruppen des polymeren Gelbildners ausreichenden Menge und mindestens einem haarfestigenden Polymer.

15

20

25

30

Haargele werden eingesetzt, um dem menschlichen Haar Festiqunq und Halt zu geben. Übliche Haargele enthalten in der Regel eine Kombination aus Gelbildnern und haarfestigenden Polymeren. Die für diese Zwecke üblicherweise verwendeten kosmetischen, haarfestigenden Polymere zeigen in wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Medien gute Festigungseigenschaften, die nach der Anwendung mehr oder weniger stark die Haare in Form halten und festigen. Bei üblicherweise verwendeten Gelbildnern handelt es sich häufig um anionische Polymere, d.h. um Polymere, welche Säuregruppen aufweisen, wobei die verdickende Wirkung in wässrigen Systemen durch Neutralisation der Säuregruppen mit geeigneten Neutralisationsmitteln ausgelöst wird. Die üblicherweise eingesetzten Neutralisationsmittel lassen in der Regel keine großen Variationsmöglichkeiten hinsichtlich außergewöhnlicher Produktkonsistenzen und rheologischer Eigenschaften zu. Sie wirken sich häufig auch nachteilig auf andere, erwünschte Eigenschaften eines Haargels aus. Sie können die Festigungsleistung, die Anwendungseigenschaften wie z.B. die Verteilbarkeit oder Einarbeitbarkeit in das Haar oder die Haareigenschaften wie z.B. Glanz oder Griff unerwünscht beeinflussen oder sie können aufgrund von Inkompatibilitäten die Verwen-

2

dung von ansonsten erwünschten weiteren Inhaltsstoffen verhindern.

10

15

20

25

30

Die am häufigsten in Stylinggelen eingesetzten Neutralisationsmittel sind organische Amine oder anorganische Hydroxide. Diese haben entweder den Nachteil, dass sie leicht. flüchtig sind und einen unerwünschten Eigengeruch aufweisen wie z.B. Ammoniak, Ethanolamin oder Aminomethylpropanol (AMP) oder die Neutralisationsmittel beeinflussen die Qualität des Polymerfilmes in unerwünschter Weise, z.B. Ammoniak oder Alkalihydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid. Die Filme sind dann oft nicht genügend flexibel und die Haare haben einen unnatürlichen Griff. Bei einer Verwendung von nichtflüchtigen, höhermolekularen Aminen ist ein unerwünschter Eigengeruch durch herstellungsbedingte Verunreinigungen mit leichtflüchtigen Aminen nie ganz auszuschließen. Manche Amine haben hautirritierende Wirkungen, eine ungenügende Farbstabilität oder können mit gesundheitlich bedenklichen N-Nitrosaminen verunreinigt sein. Außerdem besteht eine generelle Schwierigkeit darin, eine ausreichende Stabilität der gewünschten Viskosität auch bei längerer Lagerung bei erhöhten Temperaturen (z.B. 40 bis 50°C) sicherzustellen. Eines der bisher am häufigsten eingesetzten Neutralisationsmittel ist AMP, weil es einen akzeptablen Kompromiss zwischen positiven und negativen Eigenschaften bietet. Bei einer Festlegung auf AMP ist man aber hinsichtlich rheologischer Eigenschaften, Produktkonsistenzen und Anwendungseigenschaften auf dem Haar beschränkt. Mit AMP und ähnlichen Neutralisationsmitteln ist eine grundlegende Variation von Produktkonsistenzen und rheologischen Eigenschaften nicht ohne weiteres erreichbar.

Es bestand daher die Aufgabe, ein alternatives Neutralisationsmittel für Stylinggele auf Basis anionischer Verdicker zu finden, welches einerseits eine breitere Variations-

PCT/EP2004/012016

möglichkeit an erzielbaren Produktkonsistenzen ermöglicht und andererseits möglichst wenig oder keine der oben genannten Nachtteile aufweist. Die Aufgabe bestand insbesondere darin, ein Haargel mit möglichst geringem Eigengeruch zur Verfügung zu stellen, welches gleichzeitig gute Anwendungseigenschaften auf dem Haar (Verteilbarkeit, Festigung, Definition von Strähnen etc.) und zusätzlich möglichst attraktive, außergewöhnliche haptische und/oder rheologische Eigenschaften aufweist.

10

5

Es wurde nun gefunden, dass die Aufgabe gelöst wird durch die Verwendung von Wasserglas. Dabei kann Wasserglas als alleiniges Neutralisationsmittel eingesetzt werden oder in Kombination mit mindestens einem weiteren Neutralisationsmittel.

15

Gegenstand der Erfindung ist ein Haarbehandlungsmittel mit einem Gehalt an

- (A) mindestens einem polymeren Gelbildner, welcher Säuregruppen aufweist,
- 20 (B) Wasserglas,

WO 2005/048963

- (C) mindestens einem haarfestigenden Polymeren und
- (D) Wasser,

wobei das Haarbehandlungsmittel in Form einer verdickten Zubereitung vorliegt.

25

Die verdickte Zubereitung kann verschiedene Konsistenzen aufweisen, insbesondere gelartig, krümelig oder puddingartig. Die Säuregruppen des polymeren Gelbildners(A) sind durch das Wasserglas zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig neutralisiert.

30

Wasserglas ist ist die Bezeichnung für aus dem Schmelzfluß erstarrte, glasige, wasserlösliche Kalium- und/oder Natriumsilikate (Salze von Kieselsäuren) oder deren viskose wässrige

4

Lösungen. Beim Wasserglas kommen 2 bis 4 Moleküle SiO_2 auf 1 Molekül Alkalioxid, weshalb Natron- und Kaliwasserglas üblicherweise auch durch das Massen- oder Molverhältnis SiO2/ Alkalioxid sowie die Dichte der wässrigen Lösung charakterisiert wird. Sie enthalten wegen Hydrolyse in der Hauptsache Hydrogensalze wie M_3HSiO_4 , $M_2H_2SiO_4$ und MH_3SiO_4 (mit M=K oder Na). Die Wassergläser sind in reinem Zustand durchsichtige, farblose, als technische Produkte durch Spuren von Eisen auch bläulich bis grünlich oder auch gelblich bis braun gefärbte Gläser, die mit Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck kolloidale klare, stark alkalisch reagierende Lösungen bilden. Wasserglas kann hergestellt werden durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Natrium- oder Kaliumcarbonat bei 1400-1500°C, wobei CO2 frei wird. Die erstarrte Schmelze wird entweder in gemahlenem Zustand in den Handel gebracht oder in Form von wässrigen Lösungen mit gewünschter Konzentration. Erfindungsgemäß bevorzugt ist Natronwasserglas.

10

15

20

25

30

Die polymeren Gelbildner der Komponente (A) können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel teilweise oder vollständig mit dem Wasserglas der Komponente (B) neutralisiert werden. Bevorzugt sind solche Mittel, in welchen im polymeren Gelbildner der Komponente (A) die sauren Gruppen zu 50 bis 100% oder zu 80 bis 90% mit dem Wasserglas der Komponente (B) neutralisiert werden. Eine weitere Neutralisation kann mit einem zusätzlichen Co-Neutralisationsmittel erfolgen. Geeignete Co-Neutralisationsmittel sind z.B. primäre oder sekundäre Amine, insbesondere Aminoalkanole mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen und 1 bis 3 Hydroxygruppen wie z.B. Aminomethylpropanol (AMP), Triethanolamin, Tetrahydroxypropylethylendiamin, Diethanolamin oder Monoethanolamin, aber auch Ammoniak, NaOH, KOH u.a.. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel aber frei von Co-Neutralisa-

5

tionsmitteln bzw. enthalten diese in geringeren Mengen als das Wasserglas.

Die Menge an Wasserglas und gegebenenfalls weiteren Neutralisationsmitteln ist vorzugsweise so gewählt, dass der pH-Wert im Bereich von etwa 5 bis 8,5, insbesondere von 5,5 bis 8 oder von 6 bis 7,5 liegt.

Polymere Gelbildner

25

30

10 Der polymere Gelbildner (A) liegt vorzugwseise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.% oder von 0,5 bis 3 Gew.% vor.

Bei den polymeren Gelbildnern kann es sich um synthetische

Homo- oder Copolymere handeln, wobei mindestens eines der

Monomere mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine

Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphorsäuregruppe trägt. Es

kann sich aber auch um Polymere auf natürlicher Basis

handeln, insbesondere um Polysaccharide, wobei mindestens

eine Saccharidart enthalten ist, die mindestens eine

Säuregruppe aufweist, z.B. Glucuronsäure.

Geeignete synthetische Gelbildner sind z.B. aus mindestens einer Monomerart aufgebaut, die ausgewählt ist aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäuremonoestern, Acrylamidoalkylsulfonsäuren und/oder Methacrylamidoalkylsulfonsäuren. Synthetische Gelbildner können z.B, sein: vernetzte oder unvernetzte Homopolymere der Acrylsäure (Carbomere) mit einem Molekulargewicht von z.B. von 2.000.000 bis 6.000.000 (entsprechende Gelbildner sind unter der Handelsbezeichnung Carbopol® im Handel erhältlich), Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid, z.B. mit einem Molekulargwicht von 2.000.000 bis 6.000.000, Acrylate/Steareth-20 Methacrylate Copolymer, Copolymere von Acryl- oder Methacrylsäure mit Acrylsäure-

30

oder Methacrylsäureestern (Acrylatcopolymere), Acrylates/ C10-30 Alkylacrylate Crosspolymer, Acrylat/Vinylalkohol Copolymere, Polystyrolsulfonsäure und deren Mischungen.

5 Gelbildner auf natürlicher Basis können natürliche oder modifizierte natürliche Polymere sein, z.B.: Alginsäure, Carrageenan, Carboxymethylcellulose, Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Carboxymethyldextran, Carboxymethylydroxypropylguar, Cellulosesulfat, Dextransulfat, Karaya Gum, Xanthan Gum und deren Mischungen.

Geeignete Gelbildner sind insbesondere Homo- oder Copolymere, gebildet aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren der allgemeinen Formel (I) CH2=CR1R2 wobei R^1 ausgewählt ist aus $A-(CH_2CH_2O)_x-R^3$ und COOH, A 15 ausgewählt ist aus C(=0)O, C(=0)NH und CH_2O , x eine Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 50 ist, R3 einen C1- bis C30-Alkylrest, vorzugsweise einen C8- bis C30-Alkylrest bedeutet, R^2 ausgewählt ist aus H, C1-C30-Alkyl und CH_2-R^1 , unter der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R1 und R2 20 die Gruppe A-(CH₂CH₂O)_x-R³ enthält. Geeignete Copolymere sind z.B. gebildet aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren der allgemeinen Formel (I) sowie mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren der allgemeinen Formel 25 (II) $CH_2=C(R^4)COOR^5$ wobei R4 und R5 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H

wobei R4 und R5 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Hund einer Alkylgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise mit 1 bis 12, insbesondere bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen. Bevorzugt ist, dass A ausgewählt ist aus C(=0)0 und CH₂O, dass R² ausgewählt ist aus H und Methyl oder dass es sich bei dem Monomer der Formel (I) um ein Itaconsäurederivat handelt. Ebenfalls bevorzugt ist, daß es sich bei dem Monomer der Formel (II) um Acrylsäure, Methacrylsäure oder einen ihrer C1- bis C4-Alkylester handelt.

5

10

Geeignete Copolymere sind beispielsweise Acryl- oder Methacrylsäure/Acryl- oder Methacrylsäurepolyethoxyalkylester Copolymere (INCI-Bezeichnungen: Acrylates/Steareth-20 Methacrylate Copolymer, Acrylates/Palmeth-25 Acrylate Copolymer), wie sie z.B. unter den Bezeichungen Acrysol®-22, Acrysol® ICS, Aculyn®-22 oder Synthalen® W-2000 vertrieben werden oder Acryl- oder Methacrylsäure/Polyethoxyalkylallylether Copolymere (INCI-Bezeichnung: Steareth-10 Allyl Ether/ Acrylates Copolymer), wie sie z.B. unter der Bezeichnung Salcare® SC 90 vertrieben werden.

Geeignete Gelbildner sind z.B. Copolymere, aufgebaut aus Itaconsäuremonoestern der allgemeinen Formel $CH_2=C(COOR^1)\,CH_2COOR^2$ wobei einer der Substituenten R^1 und R^2 15 für Wasserstoff und der andere für die Gruppe $-(CH_2CH_2O)_x-R^3$ steht; x eine Zahl zwischen 1 und 100 vorzugsweise zwischen 10 und 40, besonders bevorzugt 20 ist; R3 eine Alkylgruppe mit 8 bis 30, vorzugsweise 12 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt Cetyl oder Stearyl ist sowie mindestens einer 20 zweiten Monomerart, ausgewählt aus Acrylat-Monomeren. Die Acrylat-Monomeren sind vorzugsweise ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern, insbesondere den Acrylsäurealkylestern und Methacrylsäurealkylestern mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen in der Alkyl-25 gruppe. Geeignete Copolymere sind z.B. Acryl- oder Methacrylsäure/Itaconsäurepolyethoxyalkylester Copolymere (INCI-Bezeichnungen: Acrylates/Steareth-20 Itaconate Copolymer und Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer, Acrylates/Aminoacrylates/C10-30 Alkyl PEG-20 Itaconate Copolymer), wie sie 30 z.B. unter den Bezeichnungen Structure® 2001, Structure® 3001 und Structure® Plus vertrieben werden.

Geeignete Gelbildner sind auch Homo- oder Copolymere, aufgebaut aus mindestens einer Monomerart ausgewählt aus Acryloder Methacrylamidoalkylsulfonsäure. Das Polymer ist vorzugsweise aufgebaut aus Monomeren der allgemeinen Formel $H_2C=CH-C$ (=O)-NH-A-SO₃H, wobei A für eine divalente C2- bis C6-, vorzugsweise für eine C3- oder C4-Kohlenwasserstoffgruppe steht, besonders bevorzugt ist die Gruppe -C(CH₃)₂-CH₂-. Dieses Monomer ist vorzugsweise copolymersisiert mit mindestens einem nicht ionischen, radikalisch copolymerisierbarem Monomer, insbesondere einem 10 Vinyllactam, besonders bevorzugt Vinylpyrrolidon. Ein solcher Gelbildner hat z.B. die INCI-Bezeichnung Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP Copolymer. Ein geeignetes Handelsprodukt ist Aristoflex® AVC.

15

25

Zusätzlich können in dem erfindungsmgemäßen Mittel als Co-Verdicker nicht-polymere und/oder nichtionische polymere Verdicker wie z.B. Hydroxyethylcellulose enthalten sein.

Haarfestigende Polymere 20

Das haarfestigende Polymer (C) wird in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 20, insbesondere von 0,5 bis 15 Gew.% oder von 1 bis 10 Gew.% eingesetzt.

Das haarfestigende Polymer (A) kann nichtionisch, anionisch, kationisch, zwitterionisch oder amphoter sein. Es kann ein synthetisches oder ein natürliches Polymer sein. Unter natürlichen Polymeren werden auch chemisch modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs verstanden. Bevorzugt sind insbesondere solche Polymere, die eine ausreichende Löslich-30 keit in Wasser, Alkohol oder Wasser/Alkohol-Gemischen besitzen, um in dem erfindungsgemäßen Mittel in vollständig gelöster Form vorzuliegen. Unter haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei

9

Anwendung in 0,01 bis 5%iger wässriger, alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung oder Dispersion in der Lage sind, auf dem Haar eine haarfestigende Wirkung zu erzielen, d.h. eine erstellte Frisurenform zu stabilisieren.

5

10

15

20

25

30

Geeignete synthetische, nichtionische haarfestigende Polymere sind Homo- oder Copolymere, die aus mindestens einem der folgenden Monomere aufgebaut sind: Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylester wie z.B. Vinylacetat, Vinylalkohol, Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkylund Dialkylmethacrylamid, Dialkylaminoalkylmethacrylamid, Dialkylaminoalkylacrylamid, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Propylenglykol oder Ethylenglykol, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind. Geeignet sind z.B. Homopolymere des Vinylcaprolactams, des Vinylpyrrolidons oder des N-Vinylformamids. Weitere geeignete haarfestigende Polymere sind z.B. Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und Dialkylaminoalkyl (meth) acrylamid, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, sowie haarfestigende Polyethylenglykol/Polypropylenglykol Copolymere. Besonders bevorzugte nichtionische Polymere sind Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymere. Bevorzugt sind nichtionische Vinyllactam Homo- oder Copolymere. Geeignete Vinyllactame sind z.B. Vinylcaprolactam und Vinylpyrrolidon. Besonders bevorzugt sind Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcaprolactam und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymere. Handelsprodukte sind z.B. Luviskol® VA 37 und Luviskol® VA 64.

10

Geeignete anionische haarfestigende Polymere können natürliche oder synthetische Homo- oder Copolymere mit Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten sein, welche gegebenenfalls mit Comonomeren, die keine Säuregruppen enthalten, copolymerisiert sind. Die Säuregruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus -COOH, -SO₃H, -OSO₃H, -OPO₂H und -OPO₃H₂, von denen die Carbonsäuregruppen bevorzugt sind. Die Säuregruppen können unneutralisiert, teilweise oder vollständig neutralisiert vorliegen. Sie liegen vorzugsweise zu 50 bis 100% in anionischer bzw. neutralisierter Form vor. Als Neutralisationsmittel können die oben genannten Neutralisationsmittel verwendet werden. Geeignete Monomere sind ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, welche mindestens eine Säuregruppe tragen, insbesondere Carboxyvinylmonomere. Geeignete Säuregruppen enthaltende Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid oder deren Monoester, Aldehydocarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren.

Nicht mit Säuregruppen substituierte Comonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkylacrylat,
Alkylmethacrylat, Vinylcaprolacton, Vinylpyrrolidon, Vinylester, Vinylalkohol, Propylenglykol oder Ethylenglykol,
aminsubstituierte Vinylmonomere wie z.B. Dialkylaminoalkylacrylat, Dialkylaminoalkylmethacrylat, Monoalkylaminoalkylacrylat und Monoalkylaminoalkylmethacrylat, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.

30

10

15

20

25

Geeignete anionische Polymere sind insbesondere (von der Komponente (A) verschiedene) Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Monomeren ausgewählt aus Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, Acrylamiden, Methacrylamiden und

PCT/EP2004/012016

5

10

15

20

25

Vinylpyrrolidon, Homopolymere der Crotonsäure sowie Copolymere der Crotonsäure mit Monomeren ausgewählt aus Vinylestern, Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, Acrylamiden und Methacrylamiden. Ein geeignetes natürliches Polymer ist beispielsweise Schellack.

Bevorzugte anionische Polymere sind vernetzte oder unvernetzte Vinylacetat/Crotonsäure Copolymere. Ebenso bevorzugt sind partialveresterte Copolymere zwischen Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid. Weitere geeignete anionische Polymere sind z.B. Terpolymere aus Acrylsäure, Alkylacrylat und N-Alkylacrylamid, insbesondere Acrylsäure/Ethylacrylat/N-t-Butylacrylamid Terpolymere oder Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonat und Vinylalkanoat, insbesondere Vinylacetat/Crotonat/Vinylneodecanoat Copolymere.

Geeignete filmbildende amphotere Polymere, sind Polymere, welche neben sauren oder anionischen Gruppen als weitere funktionelle Gruppen basische oder kationische Gruppen, insbesondere primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Amingruppen enthalten. Beispiele hierfür sind Copolymere gebildet aus Alkylacrylamid (insbesondere Octylacrylamid), Alkylaminoalkylmethacrylat (insbesondere t-Butylaminoethylmethacrylat) und zwei oder mehr Monomeren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Ester, wobei die Alkylgruppen 1 bis 4 C-Atome enthalten, mindestens eines der Monomere eine Säuregruppe aufweist und wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Amphomer® cdcr-Amphomer® LV-71 der Firma NATIONAL STARCH, USA erhältlich sind.

30

Weitere Beispiele für geeignete haarfestigende Polymere sind Copolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamido-propyltrimethylammoniumchlorid (INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-47), Copolymere aus Acrylamidopropyltrimethylammonium-

chlorid und Acrylaten, Copolymere aus Acrylamid, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Amidopropylacrylamid-sulfonat und Dimethylaminopropylamin (INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-43) oder Chitosane. Geeignet sind auch Polymere mit Betaingruppen tragenden Monomeren wie z.B. Copolymere aus Methacryloylethylbetain und zwei oder mehr Monomeren von Acrylsäure oder deren einfachen Estern, bekannt unter der INCI-Bezeichnung Methacryloyl Ethyl Betaine/Acrylates Copolymer.

10

15

20

25

30

Bei geeigneten kationischen Polymeren handelt es sich um Polymere welche kationsiche Gruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder Imminiumgruppen oder kationaktive Gruppen, vorzugsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen aufweisen. Geeignete kationische Polymere enthalten vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen. Die kationischen Polymere können Homo- oder Copolymere sein, wobei die quaternären Stickstoffgruppen entweder in der Polymerkette oder vorzugsweise als Substituent an einem oder mehreren der Monomeren enthalten sind. Die Ammoniumgruppen enthaltenden Monomere können mit nicht kationischen Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete kationische Monomere sind ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, welche mindestens eine kationische Gruppe tragen, insbesondere ammoniumsubstituierte Vinylmonomere wie z.B. Trialkylmethacryloxyalkylammonium, Trialkylacryloxyalkylammonium, Dialkyldiallylammonium und quaternäre Vinylammoniummonomere mit cyclischen, kationische Stickstoffe enthaltenden Gruppen wie Pyridinium, Imidazolium oder quaternäre Pyrrolidone, z.B. Alkylvinylimidazolium, Alkylvinylpyridinium, oder Alyklvinylpyrrolidon Salze. Die Alkylgruppen dieser Monomere sind vorzugsweise niedere Alkylgruppen wie zum Beispiel C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen. Die Ammoniumgruppen enthaltenden Monomere können mit nicht

WO 2005/048963

kationischen Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Alkylund Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Vinylcaprolacton, Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon, Vinylester, z.B. Vinylacetat, Vinylalkohol, Propylenglykol oder Ethylenglykol, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen,
besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.

Kationische Polymere mit quaternären Amingruppen sind z.B. 10 die im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary unter den Bezeichnungen Polyquaternium beschriebenen Polymere wie Methylvinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymer (Polyquaternium-16) oder quaternisiertes Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer (Polyquaternium-11) 15 sowie quaternäre Silikonpolymere bzw. -oligomere wie beispielsweise Silikonpolymere mit quaternären Endgruppen (Quaternium-80). Von den kationischen Polymeren ist z.B. Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylatmethosulfat Copolymer, das unter den Handelsbezeichnungen Gafquat $^{\oplus}$ 755 N 20 und Gafquat® 734 vertrieben wird und von denen das Gafquat® 755 N besonders bevorzugt ist, geeignet. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das unter dem Handelsnamen LUVIQUAT® HM 550 vertriebene Copolymer aus Polyvinylpyrrolidon und Imidazoliminmethochlorid, das unter dem Handelsnamen 25 Merquat® Plus 3300 vertriebene Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das unter dem Handelsnamen Gaffix® VC 713 vertriebene Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcaprolactam und das unter dem Handelsnamen Gafquat® HS 30 100 vertriebene Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer.

Geeignete kationische Polymere, die von natürlichen Polymeren abgeleitet sind, sind kationische Derivate von Polysacchariden, beispielsweise kationische Derivate von Cellulose, Stärke oder Guar. Geeignet sind weiterhin Chitosan und Chitosanderivate. Kationische Polysaccharide haben die allgemeine Formel

 $G-O-B-N^{+}R^{5}R^{6}R^{7}$

G ist ein Anhydroglucoserest, beispielsweise Stärke- oder

Celluloseanhydroglucose; B ist eine divalente Verbindungsgruppe, beispielsweise 10 Alkylen, Oxyalkylen, Polyoxyalkylen oder Hydroxyalkylen; R^5 , R^6 und R^7 sind unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl oder Alkoxyaryl mit jeweils bis zu 18 C-Atomen, wobei die Gesamtzahl der C-Atome in R⁵, R⁶ und R⁷ vorzugsweise maximal 20 ist; 15 X^{-} ist ein Anion, beispielsweise ein Halogen, Acetat, Phosphat, Nitrat oder Alkylsulfat, vorzugsweise ein Chlorid. Eine kationische Cellulose wird unter der Bezeichnung Polymer JR von Amerchol vertrieben und hat die INCI-Bezeichnung Polyquaternium-10. Eine weitere kationische Cellulose trägt 20 die INCI-Bezeichnung Polyquaternium-24 und wird unter dem Handelsnamen Polymer LM-200 von Amerchol vertrieben. Ein qeeignetes kationisches Guarderivat wird unter der Handelsbezeichnung Jaguar® R vertrieben und hat die INCI-Bezeichnung Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride. Besonders bevorzugte 25 kationaktive Stoffe sind Chitosan, Chitosansalze und Chitosan-Derivate. Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden

Chitosanen handelt es sich um vollständig oder partiell deacetylierte Chitine. Das Molekulargewicht des Chitosans kann über ein breites Spektrum verteilt sein, beispielsweise 30 von 20.000 bis ca. 5 Millionen g/mol. Geeignet ist beispielsweise ein niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht jedoch über 100.000 g/mol,

15

besonders bevorzugt von 200.000 bis 700.000 g/mol. Der Deacetylierungsgrad beträgt vorzugsweise 10 bis 99%, besonders bevorzugt 60 bis 99%. Ein geeignetes Chitosan wird beispielsweise von der Firma Kyowa Oil&Fat, Japan, unter dem Handelsnamen Flonac® vertrieben. Es hat ein Molekulargewicht von 300.000 bis 700.000 g/mol und ist zu 70 bis 80% entacetyliert. Ein bevorzugtes Chitosansalz ist Chitosoniumpyrrolidoncarboxylat, welches beispielsweise unter der Bezeichnung Kytamer® PC vertrieben wird. Das enthaltene Chitosan hat ein Molekulargewicht von ca. 200.000 bis 300.000 g/mol und ist zu 70 bis 85% entacetyliert. Als Chitosanderivate kommen quaternisierte, alkylierte oder hydroxyalkylierte Derivate, z.B. Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylchitosan in Betracht. Die Chitosane oder Chitosanderivate liegen vorzugsweise in neutralisierter oder partiell neutralisierter Form vor. Der Neutralisationsgrad für das Chitosan oder das Chitosanderivat liegt vorzugsweise bei mindestens 50%, besonders bevorzugt zwischen 70 und 100%, bezogen auf die Anzahl der freien Basengruppen. Als Neutralisationsmittel können prinzipiell alle kosmetisch verträglichen anorganischen oder organischen Säuren verwendet werden wie z.B. Ameisensäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Pyrrolidoncarbonsäure, Salzsäure u.a., von denen die Pyrrolidoncarbonsäure und die Milchsäure besonders bevorzugt sind.

25

30

20

5

10

15

Geeignete haarfestigende Polymere sind insbesondere:
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer,
Styleze CC-10, PVP/DMAPA Acrylates Copolymer, Terpolymere
aus Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und 3-(N-Dimethylaminopropyl)methacrylamid, Gafquat 734 oder 755N,
Quaternium-23, Gantrez ES425, Butylester von PVM/MA Copolymer, Polyvinylpyrrolidon, Flexan 130, ein Natriumpolystyrolsulfonat, Amphomer 28-4910, ein Octylacrylamide/Acrylates/
Butylaminomethacrylate Copolymer, Amphomer LV-71, Octyl-

acrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer, Balance 0/55, ein Methacrylatpolymer, Versatyl 42, ein Acrylates/Octylacrylamid Copolymer, Resyn 28-2930, ein VA/ Crotonates/Vinylneodecanoate Copolymer , Lovocryl-47, ein Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethylmethacrylat Copolymer, Amaze Starch Polymer, Polyether-Polyurethane, Polyurethane, z.B. Luviset PUR, Acrylatcopolymere, Acrylamidcopolymere, Acrylamid/Natriumacrylat Copolymere, Acrylat/ Ammoniummethacrylat Copolymer, Adipinsäure/Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin Copolymer, Adipinsäure/Epoxy-10 propyldiethylentriamin Copolymer, Allylstearate/VA Copolymer, AMP Acrylate/Diacetoneacrylamide Copolymere, AMPD Acrylate/Diacetoneacrylamide Copolymere, Ethyl-, Isopropyloder Butylester von PVM/ MA Copolymer, PVM/MA Copolymer, Corn Starch/Acrylamide/ Sodium Acrylate Copolymer, 15 Diethylenglycolamine/Epichlorhydrin/Piperazine Copolymer, Diglycol/Cyclohexanedimethanol/Isophthalates/Sulfoisophthalates Copolymer (z.B. AQ 55S Polymer), Diglycol/Isophthalates/Sulfoisophthalates Copolymer (z.B. AQ 29S Polymer), Dodecanedioic acid/Cetearyl alcohol/Glycol Copolymer, Graft-20 copoly(dimethylsiloxane isobutyl methacrylate), Graft-copoly (IBMA/MEFOSEA/PDMS), Methacryloylethylbetaine/Methacrylate Copolymere, Octylacrylamide/Acrylate/Butylaminoethylmethacrylate Copolymere, Octylacrylamide/Acrylate Copolymere, Phthalic anhydride/Glycerin/Glycidyldecanoate Copolymer, 25 Phthalic/Trimellitic/Glycol Copolymere, Polyacrylamid, Polyacrylamidomethylpropansulfonsäure, Polybutyleneterephthalat, Polyethylacrylat, Polyethylen, Polymethacrylamidopropyltrimoniumchlorid, Polyquaternium-1, Polyquaternium-2, Polyquaternium-4, Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquater-30 nium-7, Polyquaternium-8, Polyquaternium-9, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, Polyquaternium-12, Polyquaternium-13, Polyquaternium-14, Polyquaternium-15, Polyquaternium-16, Polyquaternium-24, Polyquaternium-28, Polyquaternium-37,

Polyquaternium-46, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral, Polyvinylimidazoliniumacetate, Polyvinylmethylether, PVM/MA Copolymer, PVP, PVP/Acrylates Copolymer, PVP/Dimethylaminoethylmethacrylat Terpolymer, PVP/Eicosene Copolymer, PVP/ Ethylmethacrylate/Methacrylic acid Copolymer, PVP/Hexadecene Copolymer, PVP/VA/Vinylpropionat Copolymer, PVP/Vinylacetat Copolymer, PVP/Vinylacetat/Itaconsäure Copolymer, Quaternium-23, Schellack, Natriumacrylat/Vinylalkohol Copolymer, Sucrose benzoate/Sucrose acetate isobutyrate/Butylbenzyl phthalate Copolymer, Styrol/PVP Copolymer, Sucrose benzoate/ Sucrose acetate isobutyrate/Butylbenzyl phthalate/Methylmethacrylate Copolymer, Sucrose benzoate/Sucrose acetate isobutyrate Copolymer, Tricontanyl PVP, Vinylacetate/ Crotonate Copolymere, Vinylacetat/Crotonsäure Copolymer, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacetat Copolymer, Vinylacetat/Crotonsäure/Methacryloxybenzophenone-1 Copolymer, Vinylacetat/Crotonsäue/Vinylneodecanoat Copolymer, Vinylcaprolactam/PVP/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer und deren Mischungen.

20

25

30

15

5

10

Lösungsmittel

Das erfindungsgemäße Mittel wird bevorzugt in einem wässrigen oder in einem wässrig-alkoholischen Medium mit vorzugsweise mindestens 50 Gew.% Wasser und vorzugsweise maximal 40 Gew.% Alkohol konfektioniert. Als Alkohole können die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Monoalkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, z.B. Ethanol und Isopropanol enthalten sein. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Gel insbesondere zur Glanzverbesserung der behandelten Haare mehrwertige Alkohole, vorzugsweise solche mit 2 bis 6 C-Atomen und mit 2 bis 6 Hydroxygruppen in einer Menge von 0,1 bis 15, bevorzugt von 1 bis 10 Gew.%. Besonders bevorzugt sind Glycerin, Ethylenglykol und Propylenglykol, insbesondere 1,2-Propylenglykol und Sorbitol. Zur Glanzverbesse-

rung können auch Silikonöle, insbesondere Polydimethylsiloxane (Dimethicone) und arylsubstituierte Polydimethylsiloxane (z.B. Phenyltrimethicone) eingesetzt werden.

5 Rheologie

10

25

30

Die Viskosität insbesonder der klassisch gelartigen und der puddingartigen erfindungsgemäßen Mittel beträgt vorzugsweise von 1000 bis 100000, insbesondere von 2000 bis 50000 mPa s oder von 2500 bis 15000 mPa s, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem HAAKE VT-550 Rheometer, Messkörper SV-DIN bei einer Temperatur von 25°C und einer Schergeschwindigkeit von 50 s $^{-1}$.

Der erfindungsgemäße Einsatz von Wasserglas als Neutralisationsmittel für saure Gelbildner ermöglicht es insbesondere,
je nach eingesetztem Gelbildner und/oder haarfestigendem
Polymer Haarstylinggele mit einer Vielfalt an unterschiedlichen Konsistenzen mit vorteilhaftem, speziellem rheologischem Verhalten, verbesserten Anwendungseigenschaften und
attraktiver Haptik herzustellen, was bei Verwendung von z.B.
AMP nicht möglich ist.

In einer Ausführungsform haben die Stylinggele puddingartige Konsistenz, insbesondere Gele, bei welchen der polymere Gelbildner (A) ausgewählt ist aus synthetischen Polymeren von Itaconsäuremonoestern und mindestens einem weiteren Monomer (z.B. Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer) und das haarfestigende Polymer (C) ausgewählt ist aus nichtionischen Polymeren, insbesondere Homopolymeren von Vinyllactamen und Copolymeren von Vinyllactamen und mindestens einem weiteren Monomer (z.B. Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer). Das Schermodul ist dabei größer als dasjenige bei Neutralisation mit Aminomethylproanol (2-Amino-2-methyl-1-propanol) und vergleichbarer Viskosität.

In einer weiteren Ausführungsform haben die Stylinggele krümelige, bröckelige Konsistenz (flockig-partikelförmig, gummiartig), ähnlich gekochtem Milchreis, insbesondere Gele, bei welchen der polymere Gelbildner (A) ausgewählt ist aus vernetzten oder unvernetzten synthetischen Homopolymeren der Acrylsäure (z.B. Carbomer) und das haarfestigende Polymer (C) ausgewählt ist aus Homopolymeren von Vinyllactamen, Copolymeren von Vinyllactamen und mindestens einem weiteren Monomer; z.B. Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer, Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer.

In einer weiteren Ausführungsform haben die Stylinggele die typische Konsistenz, ähnlich derjenigen klassischer Carbomer-Gele mit vergleichsweise geringem Schermodul, insbesondere Gele, bei welchen der polymere Gelbildner (A) ausgewählt ist aus vernetzten oder unvernetzten synthetischen Homopolymeren der Acrylsäure (z.B. Carbomer) und das haarfestigende Polymer (C) ausgewählt ist aus anionischen Polymeren, insbesondere Polymere aus Crotonsäuremonomeren und mindestens einem weiteren Monomer (z.B. Vinylacetat/ Crotonat Copolymer).

25 Pigmente

10

15

20

30

In einer besonderen Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Gel zur gleichzeitigen Festigung und temporären Haarfärbung geeignet und enthält zusätzlich mindestens ein temporär haarfärbendes Pigment. Unter temporärer Haarfärbung wird eine Farbänderung von menschlichen Haaren verstanden, die bis zur nächsten Haarwäsche hält und durch Waschen der Haare mit üblichen Shampoos wieder entfernt werden kann. Die Pigmente sind vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 5 bis 15 Gew.%

20

enthalten. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nano- sonder um Mikropigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200 μ m, insbesondere 3 bis 150 μ m, besonders bevorzugt 10 bis 100 μ m.

5

10

15

20

25

Die Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bevorzugt sind anorganische Pigmente. Der Vorteil der anorganischen Pigmente ist deren ausgezeichnete Licht-, Wetter- und Temperaturbeständigkeit. Die anorganischen Pigmente können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise hergestellt aus Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, gebranntem Terra di Siena oder Graphit. Bei den Pigmenten kann es sich um Weißpigmente wie z.B. Titandioxid oder Zinkoxid, um Schwarzpigmente wie z.B. Eisenoxidschwarz, Buntpigmente wie z.B. Ultramarin oder Eisenoxidrot, um Glanzpigmente, Metalleffekt-Pigmente, Perlqlanzpigmente sowie um Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzpigmente handeln, wobei vorzugsweise mindestens ein Pigment ein farbiges, nicht-weißes Pigment ist. Geeignet sind Metalloxide, -hydroxide und -oxidhydrate, Mischphasenpigmente, schwefelhaltige Silicate, Metallsulfide, komplexe Metallcyanide, Metallsulfate, -chromate und -molybdate sowie die Metalle selbst (Bronzepigmente). Geeignet sind insbesondere Titandioxid (CI 77891), schwarzes Eisenoxid (CI 77499), gelbes Eisenoxid (CI 77492), rotes und braunes Eisenoxid (CI 77491), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI77510), Carmine (Cochineal).

30

Besonders bevorzugt sind Pigmente auf Mica- bzw. Glimmerbasis welche mit einem Metalloxid oder einem Metalloxychlorid wie Titandioxid oder Wismutoxychlorid sowie gegebe-

21

nenfalls weiteren farbgebenden Stoffen wie Eisenoxiden, Eisenblau, Ultramarine, Carmine etc. beschichtet sind und wobei die Farbe durch Variation der Schichtdicke bestimmt sein kann. Derartige Pigmente werden beispielsweise unter den Handelsbezeichnung Rona[®], Colorona[®], Dichrona[®] und Timiron[®] von der Firma Merck, Deutschland vertrieben.

Organische Pigmente sind beispielsweise die natürlichen Pigmente Sepia, Gummigutt, Knochenkohle, Kasseler Braun, Indigo, Chlorophyll und andere Pflanzenpigmente. Synthetische organische Pigmente sind beispielsweise Azo-Pigmente, Anthrachinoide, Indigoide, Dioxazin-, Chinacridon-, Phtalocyanin-, Isoindolinon-, Perylen- und Perinon-, Metall-komplex-, Alkaliblau- und Diketopyrrolopyrrol-Pigmente.

15

20

25

30

10

Zusatzstoffe

Das erfindungsgemäße Mittel kann darüber hinaus die für Haarbehandlungsmittel üblichen Zusatzbestandteile enthalten, z.B. Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren oberflächenaktiven Tenside, wie Fettalkoholsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.%; Feuchthaltemittel; Parfümöle in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.%; Trübungsmittel, wie z.B. Ethylenglykoldistearat, in einer Menge von etwa 0,2 bis 5,0 Gew.%; Perlglanzmittel, wie z.B. ein Gemisch aus Fettsäuremonoalkylolamid und Ethylenglykoldistearat, in einer Menge von etwa 1,0 bis 10 Gew. %; bakterizide und fungizide Wirkstoffe wie z.B. 2,4,4-Trichlor-2-hydroxydiphenylether oder Methylchlorisothiazolion, in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew. %; Verdickungsmittel, wie beispielsweise Kokosfettsäurediethanolamid, in einer Menge von etwa 0,2 bis 3,0 Gew.%, Puffersubstanzen, wie beispielsweise Natriumcitrat oder Natriumphosphat, in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.%;

22

Anfärbestoffe, wie z.B. Fluorescein Natriumsalz, in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,0 Gew.%; Pflegestoffe, wie z.B. Pflanzen- und Kräuterextrakte, Protein- und Seidenhydrolysate, Lanolinderivate, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%; physiologisch verträgliche Silikonderivate, wie z.B. flüchtige oder nicht-flüchtige Silikonöle oder hochmolekulare Siloxanpolymere in einer Menge von 0,05 bis 20 Gew.%; Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Radikalfänger, Antischuppenwirkstoffe, in einer Menge von etwa 0,01 bis 4 Gew.%; Fettalkohole, Glanzgeber, Vitamine, Weichmacher, Kämmbarkeitsverbesserer, rückfettende Agenzien und Entschäumer.

Anwendungseigenschaften

10

15

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Mittel können zur Frisurenerstellung auf feuchtem oder trockenem Haar angewendet werden. Auch die ungewöhnlichen, krümeligen oder puddingartigen Konsistenzen lassen sich gut in der Hand verreiben, gut in das Haar einarbeiten und sind wie ein "normales" Gel anzuwenden. Die Produkte sind sowohl für glattes als auch für lockiges Haar geeignet. Insbesondere die Variante mit Krümel-Konsistenz ist besonders für feines und eher langes Haar geeignet und bewirkt ein leichtes, nicht klebriges Styling. Vorteilhaft ist auch die Anwendung zur Akzentuierung auf nur einem Teil der Frisur, z.B. zur Definition von Strähnen oder zum Modellieren der Haarspitzen. Je nach Konsistenz können Glanzeffekte, ein sogenannter "Wet-Effekt" oder ein sogenannter "Dirty Look" erzielt werden. Insbesondere sind auch kreative, moderne Stylinganwendungen möglich wie z.B. die Erzeugung eines "Out of bed-Looks", eines "Grunge-Looks" oder die Erstellung von Spikes und Ropes. Insbesondere die Variante mit puddingartiger Gelkonsistenz weist eine starke Klebephase auf und ist besonders für leichtes, feines Haar geeignet. Das Produkt ist besonders leicht einzuarbeiten, es ist auf dem Haar erst weich und flexibel und wird dann fest

mit einem guten Finisheffekt, einzelne Haarpartien können leicht definiert werden und es eignet sich besonders gut zur Erstellung von fransigen, volumigen Frisuren.

5 Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

Beispiele

- Natronwasserglas wird als 30%ige Lösung in Wasser mit einer Dichte von 1,37 g/cm³ (20°C) eingesetzt. Die Einsatzmengen beziehen sich auf Feststoffgehalt, soweit nicht explizit ein Handelsprodukt angegeben ist.
- 15 Beispiel 1: Haarstylingmittel, Konsistenz "krümelig"
 - 1 4 g Carbomer
 - 0,5 3 g Natronwasserglas
 - 1 8 q VP/VA Copolymer
 - 2 20 g Glanzkomponente (Dimethicone, Glycerin,
- 20 Propylenglykol, Glykol und/oder Sorbitol)
 - q.s. Parfüm, Emulgator, UV-Absorber
 - ad 100 g Wasser

Beispiel 1.1: Haarstylingmittel, Konsistenz "krümelig"

- 25 1,5 g Carbomer
 - 1 g Natronwasserglas
 - 2 g VP/VA Copolymer
 - 5 g Dimethicone
 - 8 g Propylenglykol
- 30 q.s. Parfüm, Emulgator, UV-Absorber
 - ad 100 g Wasser

Beispiel 2: Haarstylingmittel, Konsistenz "krümelig"

1 - 4 g Carbomer

0,5 - 3 g Natronwasserglas

1 - 13 g Advantage® LC-E *

q.s. Parfüm, Emulgator, UV-Absorber

ad 100 g Wasser

* Vinyl Caprolactam/VP/Dimethylaminoethylmethacrylate Copolymer (37%), Laurylpyrrolidon (0,1%), Ethanol (62.9%)

10

25

5

Beispiel 2.1: Haarstylingmittel, Konsistenz "krümelig"

1,5 g Carbomer

1 g Natronwasserglas

15 2,2 g Advantage® LC-E *

5 g Dimethicone

8 g Propylenglykol

q.s. Parfüm, Emulgator, UV-Absorber

ad 100 g Wasser

Vinyl Caprolactam/VP/Dimethylaminoethylmethacrylate Copolymer (37%), Laurylpyrrolidon (0,1%), Ethanol (62.9%)

Beispiel 2.2: Haarstylingmittel, Konsistenz "krümelig" Vergleichsversuche mit alternativen Neutralisationsmitteln

		•		
	A	В	С	D
Carbomer	2 g	2 g	2 g	2 g
Natronwasserglas	100% *1	-	-	
Aminomethylpropanol (AMP)	-	100% *1	-	_
Aminoethylpropandiol (AEPD)	-	~	100% *1	
Tromethamine	-	_	-	100% *1

(Tris Amino)				
Advantage® LC-E *2	2,7 g 2,7 g		2,7 g	2,7 g
Glycerin	3 g	3 g	3 g	3 g
Sorbitol	5 g	5 g	5 g	5 g
Parfüm, Emulgator,	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
UV-Absorber				
Wasser	ad 100 g	Ad 100 g	ad 100 g	ad 100 g
Krümel-Konsistenz	+	-	_	_

^{*1} Neutralisationsgrad Carbomer

^{*2} Vinyl Caprolactam/VP/Dimethylaminoethylmethacrylate Copolymer (37%), Laurylpyrrolidon (0,1%), Ethanol (62.9%)

·	E	F	G	H
Carbomer	2 g	2 g	2 g	2 g
Tetrahydroxypropyl-	100% *1	-	-	_
ethylendiamin				
Natronlauge	-	100% *1	-	_
Kalilauge	-	-	100% *1	_
Ammoniak	-	_	_	100% *1
Advantage® LC-E *2	2,7 g	2,7 g	2,7 g	2,7 g
Glycerin	3 g	3 g	3 g	3 g
Sorbitol	5 g	5 g	5 g	5 g
Parfüm, Emulgator,	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
UV-Absorber				
Wasser	ad 100 g	Ad 100 g	ad 100 g	ad 100 g
Krümel-Konsistenz	-	_	_	_

^{*1} Neutralisationsgrad Carbomer

Wird anstelle von Wasserglas mit einem anderen Neutralisa-10 tionsmittel neutralisiert, entsteht nicht die gewünschte krümelige Konsistenz.

^{*2} Vinyl Caprolactam/VP/Dimethylaminoethylmethacrylate Copolymer (37%), Laurylpyrrolidon (0,1%), Ethanol (62.9%)

```
Beispiel 3: Haarstylingmittel, Konsistenz "Gel"
    0,5 - 4 g Carbomer
    0,4 - 3 g Natronwasserglas
    1 - 8 g VA/Crotonates Copolymer
 5
    2 - 20 g Glanzkomponente (Dimethicone, Glycerin, Propylen-
               glykol, Glykol und/oder Sorbitol)
               Parfüm, Emulgator, UV-Absorber
    q.s.
    ad 100 g
               Wasser
10
    Beispiel 3.1: Haarstylingmittel, Konsistenz "Gel"
    1,5 g
               Carbomer
    2,5 g
              Natronwasserglas
15
              VA/Crotonates Copolymer
    2 g
    5 g
               Sorbitol
              Parfüm, Emulgator, UV-Absorber
    q.s.
    ad 100 g
              Wasser
20
    Beispiel 4: Haarstylingmittel, Konsistenz "Gel"
    0,5 - 4 g Carbomer
    0,4 - 3 g Natronwasserglas
    1 - 4 g Polyvinylpyrrolidon
    2 - 20 g Glanzkomponente (Dimethicone, Glycerin,
25
               Propylenglykol, Glykol und/oder Sorbitol)
    q.s.
               Parfüm, Emulgator, UV-Absorber
    ad 100 g Wasser
    Beispiel 4.1: Haarstylingmittel, Konsistenz "Gel"
30
    0,5q
              Carbomer
    0,4g
              Natronwasserglas
              Polyvinylpyrrolidon K85
    3 g
              Dimethicone
    5 g
              Propylenglykol
    8 g
```

27

q.s. Parfüm, Emulgator, UV-Absorber

ad 100 g Wasser

Beispiel 5: Haarstylingmittel, Konsistenz "Pudding"

5 1 - 8 q VP/VA Copolymer

0,5 - 3 g Natronwasserglas

3 - 10 g Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer

1 - 10 g Glanzkomponente (Dimethicone, Glycerin,

Propylenglykol, Glykol und/oder Sorbitol)

10 q.s. Parfüm, Emulgator, UV-Absorber

ad 100 g Wasser

Beispiel 5.1: Haarstylingmittel, Konsistenz "Pudding"

8 g VP/VA Copolymer

15 2 g Natronwasserglas

3 g Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer

4 g Propylenglykol

q.s. Parfüm, Emulgator, UV-Absorber

ad 100 g Wasser

20

Beispiel 5.2: Haarstylingmittel, Konsistenz "Pudding" Vergleichsversuche mit alternativen Neutralisationsmitteln

	A	В	С	D
VP/VA Copolymer	8 g	8 g	8 g	8 g
Natronwasserglas	100% *1	-		_
Aminomethylpropanol (AMP)	-	100% *1	1	-
Aminoethylpropandiol (AEPD)	-	-	100% *1	-
Tromethamine (Tris Amino)	-	-	12	100% *1
Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer	3 g	3 g	3 g	3 g

Glycerin	6 g	6 g	6 g	6 g
Parfüm, Emulgator,	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
UV-Absorber				
Wasser	ad 100 g	Ad 100 g	ad 100 g	ad 100 g
Puddingartige	+	_		-
Gelkonsistenz				·

^{*1} Neutralisationsgrad Acrylates/Ceteth-20 Itaconate
Copolymer

	A	В	С	D
VP/VA Copolymer	8 g	8 g	8 g	8 g
Tetrahydroxypropyl-	100% *1	-	-	_
ethylendiamin				
Natronlauge	ì	100% *1	-	_
Kalilauge	-	-	100% *1	-
Ammoniak	-	-	•	100% *1
Acrylates/Ceteth-20	3 g	3, g	3 g	3 g
Itaconate Copolymer				
Glycerin	6 g	6 g	6 g	6 g
Parfüm, Emulgator,	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
UV-Absorber			;	
Wasser	ad 100 g	Ad 100 g	ad 100 g	ad 100 g
Puddingartige	_	_	-	-
Gelkonsistenz				

^{*1} Neutralisationsgrad Acrylates/Ceteth-20 Itaconate

5 Copolymer

Wird anstelle von Wasserglas mit einem anderen Neutralisationsmittel neutralisiert, entsteht nicht die gewünschte puddingartige Gelkonsistenz.

5

10

15

Patentansprüche

- 1. Haarbehandlungsmittel mit einem Gehalt an
 - (A) mindestens einem polymeren Gelbildner, welcher Säuregruppen aufweist,
 - (B) Wasserglas,
 - (C) mindestens einem haarfestigenden Polymeren und
 - (D) Wasser,
 - wobei das Haarbehandlungsmittel in Form einer verdickten Zubereitung vorliegt.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der polymere Gelbildner (A) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%, das haarfestigende Polymer (C) in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.% vorliegt und der Wassergehalt mindestens 50 Gew.% beträgt.
- 3. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der polymere Gelbildner ein vernetztes oder unvernetztes synthetisches Polymer ist und aus mindestens einer Monomerart aufgebaut ist, die ausgewählt ist aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäuremonoestern, Acrylamidoalkylsulfonsäuren und/oder Methacrylamidoalkylsulfonsäuren oder dass der polymere Gelbildner (A) ein Säuregruppen aufweisendes Polymer natürlichen Ursprungs ist.
- 4. Mittel nach einem der verhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das haarfestigende Polymer (C)

 30 ausgewählt ist aus Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcaprolactam, Polyacrylamide, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat

 Copolymer, vernetzte oder unvernetzte Vinylacetat/

 Crotonsäure Copolymeren, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon,

 Vinylacetat und Vinylalkanoat, Terpolymeren aus Vinyl-

5

10

15

20

25

acetat, Crotonat und Vinylalkanoat, partialveresterten Copolymeren zwischen Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid, Copolymeren aus Acryl- und/oder Methacrylsäure mit Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten, N-Alkylacrylamiden, N-Alkylmethacrylamiden und/oder Polystyrolsulfonaten, Copolymeren aus Alkylacrylamid, Alkylaminoalkylmethacrylat und zwei oder mehr Monomeren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C1- bis C4-Alkylestern, wobei mindestens eines der Monomere eine Säuregruppe aufweist; Copolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Copolymere aus Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid und Acrylaten, Copolymere aus Acrylamid, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Amidopropylacrylamidsulfonat und Dimethylaminopropylamin, Copolymere aus Methacryloylethylbetain und zwei oder mehr Monomeren von Acrylsäure oder deren einfachen Estern, Methylvinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymer, Polyvinylpyrrolidon/Dialkylaminoalkylmethacrylat Copolymere, quaternisiertes Vinylpyrrolidon/Dialkylaminoalkylmethacrylat Copolymer, Homopolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid, Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid und mindestens einem weiteren Monomer, quaternisierte Hydroxyethylcellulose oder quaternisierte Guarderivate, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und einem basischen Acrylamid- oder Methacrylamidmonomer und Vinylpyrrolidon/Methacrylamidoalkyltrimethylammoniumchlorid Copolymere.

5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen Alkohol enthält, ausgewählt aus einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen.

6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 5 bis 8,5 aufweist.

5

30

- 7. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es außer Wasserglas mindestens ein weiteres Neutralisationsmittel aufweist.
- 10 8. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der polymere Gelbildner (A) ausgewählt ist aus vernetzten oder unvernetzten synthetischen Homopolymeren der Acrylsäure und das haarfestigende Polymer ausgewählt ist aus Homopolymeren von Vinyllactamen,
- Copolymeren von Vinyllactamen und mindestens einem weiteren Monomer und Copolymeren aus Crotonaten und mindestens einem weiteren Monomer.
- 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der polymere Gelbildner (A) ausgewählt ist
 aus synthetischen Polymeren von Itaconsäuremonoestern und
 mindestens einem weiteren Monomer und das haarfestigende
 Polymer (C) ausgewählt ist aus Homopolymeren von Vinyllactamen und Copolymeren von Vinyllactamen und mindestens
 einem weiteren Monomer.
 - 10. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum gleichzeitigen Festigen und temporaren Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich haarfärbende Pigmente enthält.
 - 11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente zu 0,01 bis 25 Gew.% enthalten sind und ausgewählt sind aus Metalloxiden, Ultramarin, Glanz-

32

pigmenten, Metalleffekt-Pigmenten, Perlglanzpigmenten, Fluoreszenzpigmenten, Phosphoreszenzpigmenten, Metallhydroxiden, Metalloxidhydraten, Mischphasenpigmenten, schwefelhaltigen Silicaten, Metallsulfiden, komplexen Metallcyaniden, Metallsulfaten, Metallchromaten, Metallmolybdaten, Bronzepigmenten, Carmine, Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, welche mit einem Metalloxid oder einem Metalloxychlorid sowie gegebenenfalls weiteren farbgebenden Stoffen wie Eisenoxiden, Eisenblau, Ultramarine, Carmine etc. beschichtet sind und/oder wobei die Farbe durch Variation der Schichtdicke bestimmt ist.

5

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



International Application No PEP2004/012016

A.	CLASSIF	FICATION	OF S	UBJECT	MATTER
TF	r 7	Δ61K	7/1	17	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{tabular}{ll} \begin{tabular}{ll} Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) \\ IPC \ 7 & A61K \end{tabular}$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with Indication, where appropriate, of t	Relevant to claim No.	
Х	JP 01 190618 A (KAWAKEN KAKO k 31 July 1989 (1989-07-31) the whole document	1–11	
X	DE 11 69 064 B (HENKEL & CIE. 30 April 1964 (1964-04-30) example 2	1-11	
Х	US 3 580 853 A (JOHN J. PARRAN 25 May 1971 (1971-05-25) example XIV	1–11	
		-/	·
<u> </u>	her documents are listed in the continuation of box C. stegories of clied documents:	Patent family members are listed	
"A" docum	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with	the application but
"E" earlier filing of the citation other "P" docum	dered to be of particular relevance document but published on or after the international	cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the de "Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combined with one or mants, such combination being obvious the art. "&" document member of the same patent	claimed invention I be considered to cument is taken alone claimed invention ventive step when the one other such docu- us to a person skilled
"E" earlier filling of the citation other the court later t	dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filling date but	invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the description of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious in the art.	claimed invention I be considered to cument is taken alone claimed invention ventive step when the ore other such docu- us to a person skilled family
"E" earlier filling community which citation "O" docum other "P" docum later t	dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ant which may throw doubts on priority claim(s) or Is clied to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the description of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such cambination being obvious in the art. "&" document member of the same patent	claimed invention I be considered to cument is taken alone claimed invention ventive step when the ore other such docu- us to a person skilled family

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



international Application No POY/EP2004/012016

		POY/EP2004/012016		
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Delevent to element		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200216 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 2002-120072 XP002315124 & KR 2001 075 811 A (DONG SUNG PHARM CO LTD) 11 August 2001 (2001-08-11) abstract	1		
A	FR 2 245 339 A1 (WELLA AG,DT; WELLA AG) 25 April 1975 (1975-04-25) claim 1; example 4			
	·			

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

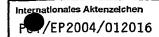
INTERNATIONAL SEARCH REPORT



International Application No	
P (EP2004/012016	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 1190618	Α	31-07-1989	JP KR	2618670 B2 9614777 B1	11-06-1997 19-10-1996
DE 1169064	В	30-04-1964	BE CH DE GB NL US	601265 A 467811 A 1160983 B 901709 A 263645 A 3296235 A	31-01-1969 09-01-1964 25-07-1962 03-01-1967
US 3580853	A	25-05-1971	AT BE CH DE FR GB IT NL SE US US US	310905 B 721384 A 531041 A 1792618 A1 1588952 A 1195158 A 1046452 B 6813826 A 353738 B 3723325 A 3753916 A 3761417 A 3761418 A	25-10-1973 25-03-1969 30-11-1972 25-11-1971 16-03-1970 17-06-1970 30-06-1980 31-03-1969 12-02-1973 27-03-1973 21-08-1973 25-09-1973
KR 2001075811	Α	11-08-2001	NONE		
FR 2245339	A1	25-04-1975	DE	2338470 A1	06-02-1975

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



	LDUNGSGEGENSTANDES

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK - 7 - A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowelt diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS

JP 01 190618 A (KAWAKEN KAKO KK) 31. Juli 1989 (1989-07-31) das ganze Dokument DE 11 69 064 B (HENKEL & CIE. G.M.B.H) 30. April 1964 (1964-04-30) Beispiel 2 US 3 580 853 A (JOHN J. PARRAN JR) 25. Mai 1971 (1971-05-25) Beispiel XIV -/	Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
30. April 1964 (1964-04-30) Beispiel 2 US 3 580 853 A (JOHN J. PARRAN JR) 25. Mai 1971 (1971-05-25) Beispiel XIV	X	31. Juli 1989 (1989-07-31)	1-11
25. Mai 1971 (1971-05-25) Beispiel XIV	X	30. April 1964 (1964-04-30)	1-11
-/	X	25. Mai 1971 (1971-05-25)	1-11
		-/	-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Slehe Anhang Patentfamilie		
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationaten Anmeldedatum veröffentlicht worden ist L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Priorilätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benufzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Priorilätsdatum veröffentlicht worden ist	Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindur kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheffegend ist Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts		
26. Januar 2005	07/02/2005		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevotimächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Vayssié, S		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



Internationales Aktenzeichen
PC/EP2004/012016

		F 0-1 /EF200	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Telle	Betr. Anspruch Nr.
А	DATABASE WPI Section Ch, Week 200216 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 2002-120072 XP002315124 & KR 2001 075 811 A (DONG SUNG PHARM CO LTD) 11. August 2001 (2001-08-11) Zusammenfassung		1
A	FR 2 245 339 A1 (WELLA AG,DT; WELLA AG) 25. April 1975 (1975-04-25) Anspruch 1; Beispiel 4		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PS/EP2004/012016

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Daturn der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 1190618	A	31-07-1989	JP KR	2618670 B2 9614777 B1	11-06-1997 19-10-1996
DE 1169064	В	30-04-1964	BE CH DE GB NL US	601265 A 467811 A 1160983 B 901709 A 263645 A 3296235 A	31-01-1969 09-01-1964 25-07-1962 03-01-1967
US 3580853	A	25-05-1971	AT BE CH DE FR GB IT NL SE US US	310905 B 721384 A 531041 A 1792618 A1 1588952 A 1195158 A 1046452 B 6813826 A 353738 B 3723325 A 3753916 A 3761417 A	25-10-1973 25-03-1969 30-11-1972 25-11-1971 16-03-1970 17-06-1970 30-06-1980 31-03-1969 12-02-1973 27-03-1973 21-08-1973 25-09-1973
KR 2001075811	A	11-08-2001	KEINE		
FR 2245339	A1	25-04-1975	DE	2338470 A1	06-02-1975